



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off nlegungsschrift
①0 DE 195 09 518 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 01 N 33/00
G 01 N 27/416
G 01 N 27/28
G 01 N 27/12
G 01 N 21/75
G 01 N 29/02

②1 Aktenzeichen: 195 09 518.9
②2 Anmeldetag: 20. 3. 95
④3 Offenlegungstag: 26. 9. 96

DE 195 09 518 A 1

⑦1 Anmelder:
Institut für Chemo- und Biosensorik, 48161 Münster,
DE

⑦4 Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

⑦2 Erfinder:
Buhlmann, Klaus, 48149 Münster, DE; Shulga,
Alexander, 48149 Münster, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 41 18 681 A1
DE 40 18 554 A1
GB-Z: Sensors and Actuators A 31 (1992) S.130-137;
US-Z: Analytical Chemistry, Vol. 67, No. 6, March 15,
1995, S. 1092-1106;
NL-Z: Analytica Chimica Acta 289 (1994) S. 1-13;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Sensitive Materialien und Vorrichtungen zur Detektion organischer Komponenten und Lösungsmitteldämpfen
in der Luft

DE 195 09 518 A 1

B schreibung

Die Vorrichtungen gemäß der Erfindung besteht aus für organische Verbindungen in Luft sensitive Schichten, die direkt auf geeigneten Transducern aufgebracht sind. Diese Rezeptorschichten setzen sich aus Polymer, Weichmacher und gegebenenfalls aus Additiven zusammen.

Die aus mit den erfindungsgemäßen Rezeptorschichten basierenden Sensoren können für die Arbeitsplatzüberwachung verwendet werden, bei denen eine online Überwachung der organischen Komponenten in der Luft erforderlich ist. Durch die geringe Leistungsaufnahme dieser bei Raumtemperatur arbeitenden Rezeptorschichten können kleine Geräte entwickelt werden, die ständig von den gefährdeten Personen getragen werden können.

Durch eine Kombination mehrerer dieser Sensoren mit unterschiedlichen Sensitivitäten können mit Hilfe von Mustererkennungen künstlichen Nasen realisiert werden, die in vielen Bereichen der Qualitätssicherung eingesetzt werden können.

Stand der Technik

Zur Bestimmung von organischen Verbindungen in Luft sind unterschiedliche Verfahren bekannt. Flammeionisationsdetektoren oxidieren und ionisieren organische Moleküle in einem Probenstrom. Die Menge der ionisierten Teilchen steht dann im Zusammenhang mit der Analytkonzentration in dem Probenfluß. Da viele Stoffe in der Flamme verbrannt und ionisiert werden können ist diese Art der Detektion unselektiv.

Halbleiter Gassensoren stellen eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von organische Verbindungen in der Luft dar. Sie basieren auf gesinterten SnO_2 Halbleiterschichten die mit weiteren Metalloxiden wie z. B. Y_2O_3 dotiert sind. Bei Temperaturen oberhalb von 400°C , unter Abwesenheit von Sauerstoff können Elektronen leicht über die Grenzen der einzelnen SnO_2 -Körner wandern. Tritt Sauerstoff an die Korngrenzen, z. B. aus der Luft, lagert er sich an der SnO_2 Oberfläche an und behindert die Elektronenwanderung. Es entsteht eine Potentialbarriere an den Grenzen der einzelnen SnO_2 -Körnern.

Tritt nun ein oxidierbares Molekül, z. B. Lösungsmitteldampfmolekül an diese Grenze wird es oxidiert. Die Oxidation setzt die Potentialbarriere an der Grenze herab und verringert dadurch den elektrischen Widerstand. Diese Widerstandsänderung ist proportional zu der Konzentration der oxidierbaren Stoffe in der umgebenen Atmosphäre.

Da viele Verbindungen bei den Betriebstemperaturen des Halbleiters oxidiert werden sind Halbleitersensoren relativ unselektiv. Die hohen Betriebstemperaturen bedingen eine zusätzliche Energieaufnahme.

Optische Sensoren, die vor allem auf Infra-Rot-Techniken basieren, werden in zunehmendem Maße zur Detektion von organischen Komponenten in der Luft eingesetzt. Hierzu wird Licht im IR-Wellenlängenbereich durch die zu analysierende Atmosphäre geleitet und mit einem Lichtstrahl der gleichen Wellenlänge und Intensität verglichen, der durch eine das Analytgas enthaltende Küvette geleitet wurde.

Anhand des Intensitätsunterschiedes der beiden Lichtstrahlen kann auf die Konzentration des Analyten in der untersuchten Atmosphäre geschlossen werden. Auch werden Systeme mit optische Filtern eingesetzt, die nur eine bestimmte Wellenlänge der verwendeten Strahlung zum Detektor lassen. Hierdurch können gruppenspezifische Absorptionsbanden untersucht werden, die für Stoffklassen wie z. B. Aldehyde oder Alkohole charakteristisch sind.

IR-Systeme sind kostenintensiv und nur schwer zu miniaturisieren.

Eine weitere Methode zur Detektion von organischen Dämpfen beruht auf chemischen Rezeptorschichten, die auf einen geeigneten Transducer aufgebracht sind.

Die Wechselwirkung der zu bestimmenden Stoffe bedingen in der Rezeptorschicht Änderungen z. B. der Masse, der energetischen, elektrischen-, oder der optischen Eigenschaften. Diese Schichtänderungen werden dann von einem "Transducer" in ein auswertbares, der Änderung proportionales elektrisches Signal umgewandelt [K. Cammann et al., "Chemo- und Biosensoren Grundlagen der Anwendungen", Angew. Chem. 103 (1991) 519–541].

Als Rezeptorschichten können unterschiedliche Materialien verwendet werden: Polymere verschiedenster Art wie z. B. Siloxane, Maleate, Celluloseester, Polyamine, Polyimine, Flüssigkristalle und Polyvinyle finden hier Anwendung. Diese Materialien werden auch als Beschichtungsmaterial für chromatographische Anwendungen eingesetzt.

Zwei Effekte, die durch die Analytmoleküle ausgelöst werden sind für die Veränderung der Polymerschichten verantwortlich. Zum einen reichern sich die Analytmoleküle durch Adsorption und Absorption auf und in dem Polymer an, zum anderen kann die Polymerschicht durch den Einfluß der Analytmoleküle aufquellen. Beide Effekte lassen sich durch geeignete Transducer ausnutzen.

Nachteilig ist die unzureichende Selektivität. Aufgrund ihrer einfachen Struktur werden oft nur polare oder unpolare Analytmoleküle, je nach Polaritäten des Polymers absorbiert. Um die selektivitätsbestimmenden unverzweigten Seitenketten zu verändern, sind aufwendige Synthesen erforderlich.

Als selektivere Rezeptorschichten werden supramolekulare Käfigverbindungen eingesetzt [W. Göpel, K.D. Schierbaum, "Specific molecular interaction and detection principles", Sensors, Volume 2, (1991), 120–155, Verlag Chemie, Weinheim] Als anorganische Käfigverbindungen werden Zeolite eingesetzt, die aber aufgrund ihrer Kristallstruktur schwierig reproduzierbar aufgetragen werden können und wegen ihrer unflexiblen Tunnelstruktur ein langsames Adsorptionsverhalten zeigen [K. Alberti, F. Fetting, "Zeolites as sensitive materials for dielectric gas sensors", Sensors and Actuators, B 21, (1994) 39–50].

Als organische Käfigverbindungen können z. B. Kronenether, Kryptanden, Calixarene, Cyclodextrine und Clathrat verwendet werden. Diese Verbindungen haben den Nachteil, spezielle Aufbringungstechniken wie

z. B. Langmuir-Blodgett Filme zu benötigen, um Analytmoleküle schnell und reversibel aufnehmen zu können.

Zum Teil ist die gute Selektivität durch starke Wechselwirkungen des Käfigmoleküls mit dem Analytmolekül verknüpft, das sich durch schlechte Reversibilität und Hystereseeigenschaften bemerkbar macht. Aufwendige Synthesen werden unternommen um neue, leistungsfähigere supramolekulare Verbindungen zu erhalten.

Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Rezeptorschichten sind je nach Schichteigenschaften unterschiedliche Transducer Stand der Technik.

Geeignete Transducer können sein z. B. Massensensitive Transducer wie auf dem Piezoeffekt basierende Quarzmikrowaagen.

SAW-Transducer (Oberflächenwellenleiter-Bauelemente) können sowohl die Masseänderung als auch elektronische Veränderungen der Rezeptorschicht ausnutzen.

Optische und integriert faseroptische Transducer, wie auch die auf Oberflächen-Plasmonen-Resonanz basierenden optischen und faseroptischen Transducer können z. B. die durch die Adsorption der Analytmoleküle auftretende Veränderung des Brechungsindices detektieren.

Thermische Transducer können die die Adsorption begleitende Enthalpieänderung der Rezeptorschichten ausnutzen.

Impedimetrische Transducer wie z. B. interdigital Elektroden (IDE) registrieren Veränderungen der Schichtimpedanz, die sich aus der Leitfähigkeit und der Kapazität der Schicht zusammensetzt.

IDE sind kammartige Elektroden, von denen zwei ohne sich zu berühren ineinander geschoben sind. Da kein direkter Kontakt zwischen den beiden Elektroden besteht, kann die Leitfähigkeit einer Beschichtung untersucht werden, indem der Widerstand zwischen den einzelnen Elektroden betrachtet wird.

Weiter können IDE als planare Kondensator eingesetzt werden, wobei die aufgebrachte Rezeptorschicht als Dielektrikum fungiert. Veränderungen des Dielektrikums durch Analytmoleküle führen zu Änderungen der IDE-Kapazität.

Für die Sensitivität eines aus IDE aufgebauten Chemo-Sensors sind mehrere Parameter verantwortlich. Die der zu untersuchenden Atmosphäre ausgesetzte beschichtete IDE-Fläche ist proportional zu dem elektrischen Signal des Sensors. Die Breite der Elektrodenfinger sowie der Abstand zwischen zwei Elektrodenfingern bestimmt die Anzahl der "Einzelkondensatoren" aus der die Gesamtfläche der IDE-Einheit aufgebaut ist. Die Anzahl dieser Einzelkondensatoren ist ebenfalls proportional zum Sensorsignal [H.-E. Endres, S. Drost, "Optimization of the geometry of gas sensitive interdigital capacitors", Sensors and Actuators, B 4 (1991) 95—98].

Verschiedene Anstrengungen wurden unternommen um diese Parameter zu optimieren und somit die Sensitivität der IDE zu steigern.

Aufgrund der zunehmenden Miniaturisierung sind die Ausmaße der Sensorfläche begrenzt.

Die Fertigung von sehr dünnen Elektroden und sehr kleinen Elektrodenabständen, die in der Regel gleiche Größenordnungen aufweisen, ist stark mit dem Fertigungsverfahren gekoppelt. Je kleiner diese Abmessungen sind, um so größer ist der technische Aufwand zur Realisierung.

Zur Verbesserung der Sensitivität wurde versucht die Einzelelektroden Zickzack förmig, konzentrisch oder in Kurven verlaufend anzuordnen [J. Lin, M. Heurich, "Characterization and optimization of a CO₂ sensitiv organically modified silicate with respect to its use as a gas sensor", Sensors and Actuators B, 13—14 (1993) 528—529]. Bei gleichem Elektrodenabstand und gleicher Gesamtfläche der IDE ergaben sich aber keine Vorteile gegenüber der einfachen geradlinig parallelen Anordnung.

Versuche von zweidimensionalen IDE zu dreidimensionalen IDE zu gelangen, bei denen die Elektrodenhöhe ihrer Dicke angenähert wird, ergaben nur eine geringfügige Verbesserung der Sensitivität, obwohl die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Herstellungsverfahren aufwendig und unkonventionell sind. [J. Lin, S. Möller, E. Obermeier, "Two-dimensional and three-dimensional interdigital capacitors as basic elements for chemical sensors" Sensors and Actuators B, 5 (1991) 223—226].

Mit der Erfindung gelöste Probleme

Erfindungsgemäß werden neuartige chemische Rezeptorschichten vorgestellt.

Die Rezeptorschichten lassen sich kostengünstig aus handelsüblichen Materialien herstellen, es entfallen aufwendige Synthesen.

Durch die Variation der Schichtkomposition lassen sich die Selektivitäten und Sensitivitäten für den oder die zu detektierenden Stoffe optimieren.

Erfindungsgemäß werden auch neuartige IDE vorgeschlagen, die mit den erfindungsgemäßen Rezeptorschichten arbeiten, bei denen die einzelnen Elektroden vertikal getrennt sind.

Durch die vertikale Trennung der Elektroden, die mit kostengünstigen, vielfach verwendeten mikromechanischen Verfahren realisiert werden, können Elektrodenabstände erreicht werden, die sonst nur mit aufwendigen teuren Verfahren erreichbar sind. Dadurch lassen sich auf der gleichen Fläche mehr Elektrodenpaare unterbringen und somit sensitivere Transducer herstellen.

Vorteile gegenüber dem Stand der Technik

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Detektion von organischen Verbindungen in der Luft weist gegenüber dem Stand der Technik folgende entscheidende Vorteile auf:

1. Durch Variation der Polymere, Weichmacher und gegebenenfalls der Additive, sowie der Anteile in der Rezeptorschicht lassen sich die Schichteigenschaften wie z. B. Sensitivität und Selektivität gegenüber den zu detektierenden organischen Komponenten stark verändert und verbessern.

2. Die zur Realisierung der erfindungsgemäßen Rezeptorschicht notwendigen Komponenten sind möglichst preisgünstig erhältlich. Dadurch können die Rezeptorschichten kostengünstig hergestellt werden.
3. Der Einsatz von künstlichen Nasen bedingt eine Anzahl Sensoren, die für den oder die zu detektierenden Analyten unterschiedliche Signale liefern. Verbunden mit einer Mustererkennung können dadurch einzelne Stoffe in einem Gemisch erkannt werden.

Die erfindungsgemäßen Rezeptorschichten erlauben durch den Wechsel der Komponentenzusammensetzung eine einfache Anpassung der Einzelsensorsignale an den gewünschten Analyten um den Einsatz von künstlichen Nasen zu optimieren.

4. Die erfindungsgemäßen Rezeptorschichten lassen sich einfach auf den ausgewählten Transducer aufbringen. Alle Bestandteile können in geeigneten Lösungsmitteln gelöst werden. Durch Anwenden von Spincoating-, Dipcoating-, Dickschichttechnologien oder Sprays lassen sich klare, homogene Schichten in beliebiger Dicke realisieren.

5. Durch die elastische Beschaffenheit der erfindungsgemäßen Rezeptorschichten ist die Verwendung von flexiblen Transducern möglich.

6. Durch die Verwendung von neuartigen impedimetrischen interdigital Transducern bei denen die einzelnen Elektroden vertikal getrennt sind, kann bei gleicher Elektrodenfläche eine Steigerung der Sensitivität gegenüber herkömmlichen IDE erreicht werden.

Hierzu ist es nicht erforderlich neue kostenintensive mikromechanische Verfahren anzuwenden. Mit den gleichen Technologien, die zur Herstellung von planaren IDE verwendet werden lassen sich mit den erfindungsgemäßen IDE leistungsfähigere Transducer realisieren.

Einsatzgebiete

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann in unterschiedlichen Anwendungsfeldern eingesetzt werden.

Zur Arbeitsplatzüberwachung von z. B. Lackierereien und Druckereien, in denen der Beschäftigte permanent kleinen Mengen an Lösungsmitteln ausgesetzt ist, kann durch ein Monitoring ständig die Lösungsmittelkonzentration in der Luft überwacht werden. Durch den geringen Energiebedarf der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist ein mobiler Einsatz als Miniaturmeßgerät direkt am Körper des Beschäftigten möglich.

Durch die Kombination von mehreren auf der Erfindung beruhenden Sensoren, die für verschiedene Analyten unterschiedliche Sensorsignale zeigen kann eine künstliche Nase realisiert werden. Damit sind Qualitätskontrollen in unterschiedlichsten Anwendungen möglich [J. W. Gardner, P. N. Bartlett, "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", 1992, Kluwer Dordrecht].

Mit den erfindungsgemäßen Rezeptorschichten arbeitende Sensoren können als Warngerät bei Überschreitungen bestimmter Konzentrationen organischer Stoffe in der Luft eingesetzt werden.

Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung ist eine Vorrichtung zur Detektion von organischen Verbindungen in Luft. Diese Vorrichtung besteht aus sensitiven Rezeptorschichten, die direkt auf geeigneten Transducern (Seite 7, Zeile 20–28) aufgebracht sind. Die Rezeptorschicht steht in direktem Kontakt mit der analythaltigen Atmosphäre.

Erfindungsgemäß bestehen die Rezeptorschicht aus einem oder mehreren Polymeren, denen ein oder mehrere Weichmacher zugesetzt sind. Zusätzlich kann die Rezeptorschicht noch ein oder mehrere Additive beinhalten.

Als Polymere können verwendet werden z. B.:

Polyvinyle, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylstearat oder Polyvinylacetat

Polymetacrylsäureester

Cellulosederivate wie Celluloseester und

Celluloseether

Polyethylenoxide

Polyamide

Polyimide

Polyester

Polyether

Polyphenole

Polystyrole

Polyurethane

Polycarbonate

Polypyrrole

Polyaniline

Polyacethylene

Siliciumhaltige Polymere wie Silikon, halogenierte

Silikone oder Silane

Polyacrolone

Polyacryle

Polyacrylnitrile

Polyethylenen	
halogenierte Polymere	
Polyene	
Polyethylenglycole	
Polyglycole	5
Polyharnstoffe	
Polyisocyanate	
Polyisocyanide	
Polyisoprene	
Polyketone	10
Polymaleinsäure(derivate)	
Polysaccharide	
Polyole	
Polypeptide	
Polyphenylen	15
Polypropylene	
Lignin	
Chitin	

Ebenso können modifizierte, copolymerisierte Polymere oder Polymergemische aus zwei oder mehreren Polymeren oder copolymerisierten Polymeren als Bestandteil der Rezeptorschichten eingesetzt werden. 20

Erfindungsgemäß beinhalten die Rezeptorschichten einen oder mehrere Weichmacher. Weichmacher sind flüssige oder feste, indifferente organische Substanzen mit geringem Dampfdruck, überwiegend solche esterartiger Natur. Sie können ohne chemische Reaktion, vorwiegend durch ihr Löse- und/oder Quellvermögen, unter Umständen aber auch ohne ein Solches, mit hochpolymeren Stoffen in physikalische Wechselwirkungen treten und ein homogenes System mit diesen bilden [DIN 55945 (Dez. 1988)]. 25

Erfindungsgemäß bedingt ein Zusatz von einem oder mehreren Weichmachern zu den Polymeren der Rezeptorschichten eine Veränderung in der Aufnahmefähigkeit von Analytmolekülen in die Schicht.

Erfindungsgemäß können unterschiedlichste Weichmacher verwendet werden, wie z. B.:

Phtalsäureester	30
Trimellitsäureester	
aliphatische Dicarbonsäureester	
Sebacate	
Polyester aus Adipin-, Sebacin-, Azelain- und Phtalsäure mit Diolen wie 1,3-Butandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol u. a.	35
Phosphate	
Fettsäureester	
Hydroxycarbonsäureester epoxidierte Fettsäurederivate insbesondere Triglyceride und Monoester	
Polyamidweichmacher z. B. Benzolsulfonamide oder p-Toluolsulfonamide	40
langkettige aliphatische Alkohole.	

Auch können Gemische aus zwei oder mehreren Weichmachern zur Plastifizierung der Rezeptorschichten zugesetzt werden.

Erfindungsgemäß können die Rezeptorschichten ein oder mehrere Additive enthalten. Diese Additive können die Eigenschaften der Schichten für die eingesetzten Transducer optimieren. So lassen sich beispielsweise durch Zusatz von inerten polaren Molekülen die dielektrischen Eigenschaften der Rezeptorschichten für den Einsatz von impedimetrischen Sensoren verbessern. Durch den Zusatz von hoch viskosen Materialien läßt sich der für optische Transducer wichtige Schichtbrechungsindex anpassen. 45

Diese Additive können sein z. B.:

organische Salze wie z. B. Kaliumtetraphenylborat,	
Tetraheptylammoniumbromid,	
Hexadecyltrioctadecylammoniumbromid,	
Litium organische Salze,	55
Komplexgebundene Metallatome wie z. B. Ferrocene,	
Triphenylwismut.	

Bei dem Kontakt dieser Rezeptorschichten mit einer Atmosphäre, die den Analyten enthält, werden durch Lösevorgänge die flüssig-kristallinen Phasen der Schicht verändert oder zerstört, das wiederum eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Rezeptorschicht bedingt. 60

Erfindungsgemäß kann die oben beschriebene sensitive Rezeptorschicht direkt auf unterschiedliche vom Stand der Technik bekannte Transducer (Seite 9, Zeile 11f) aufgebracht werden.

Insb. sonder ist es vorteilhaft die erfindungsgemäßen Rezeptorschichten auf neuartige impedimetrische interdigital Transducer einzusetzen. Zur Realisierung dieser neuartigen interdigital Transducer können herkömmliche Technologien, die zur Herstellung von Halbleiterbauelementen verwendet werden genutzt werden. 65

Die Leiter können auf einem isolierenden Träger in Form von dicken oder dünnen Schichten gebildet werden (die Ausdrücke beziehen sich auf den etablierten Gebrauch der Ausdrücke Dickschicht- und Dünnschichttech-

nologi im Bereich der Mikroelektronik), hergestellt mit Hilfe von Siebdruck, durch chemische oder elektrochemisch Polymerisation oder -abscheidung (das letztere im Fall von Metallen), durch Vakuumverdampfung, Sputtern oder andere Techniken der Dick- und Dünnschichttechnologien.

Die Leiter können auf den selben oder den entgegengesetzten Seiten des Trägers angeordnet sein, in einer Ebene oder vertikal voneinander getrennt.

Kleine Elektrodenabstände im Sub- μ -Bereich werden realisiert, indem die Einzelelektroden vertikal voneinander getrennt sind. Das heißt, daß zwei benachbarte Elektroden nicht mehr in einer Ebene aufgebracht sind, sondern die jeweils benachbarte Elektrode einen Höhenunterschied aufweist. Diese vertikale Trennung erlaubt kleine Elektrodenabstände im Sub- μ -Bereich mit herkömmlichen Verfahren herzustellen, die anderen Falls nur mit präzisen und/oder aufwendigen Herstellungsverfahren zu realisieren sind.

Der Hauptvorteil liegt in der Einsparung des bei konventionellen IDE erforderlichen Raum zwischen den Einzelelektroden. Hierdurch lassen sich auf der gleichen Fläche mehr Elektrodenpaare anordnen, das die Sensitivität des Transducers erhöht.

Die für die Herstellung der festen oder halbfesten bzw. porösen Meßelektroden verwendeten leitfähigen Materialien können Stoffe sein, die aufgrund der Beweglichkeit von Elektronen bzw. von Defektstellen Eigenschaften eines elektrischen Leiters, eines Halbleiters oder eines Defektstellenleiters aufweisen, z. B.:

- edle Metalle (Ag, Au, Pt, Pd, ...);
- andere ausreichend chemisch stabile Metalle (Ni, Ta, Ti, Cr, Cu, V, Al, ...);
- leitfähige Pasten und Metall- oder Graphitpartikel enthaltende Epoxidharze;
- Materialien auf Kohlenstoffbasis (Kohlenstoff-Fasern, Glaskohlenstoff, Graphit);
- hochdotiertes Silizium (Poly-Si);
- leitfähige Polymere (Polypyrrol, Polyanilin, Polyacetylen, ...);
- zusammengesetzte leitende Polymere, die Metall- oder Graphitpartikel enthalten.

Die Oberfläche der Meßelektroden muß nicht notwendigerweise glatt oder poliert sein. Sie kann absichtlich rau gemacht werden, um einen besseren Kontakt zu der Rezeptorschichten herzustellen und den Grenzflächenwiderstand zu senken. Ein möglicher Weg ist die Verwendung von platinisierten Platinelektroden.

Die Erfindung umfaßt jedoch nicht nur Einzel-, sondern auch Multianalytsonden, die durch das Vereinigen bzw. Integrieren von Mehrfachelektroden auf einer Sensoreinheit oder einem Träger hergestellt werden, überzogen mit für verschiedene Analyten spezifischer Schichten.

Sensoren mit mäßiger Selektivität können ebenfalls in einer Multisensoreinheit integriert werden, was zum Erhalt von sog. "Fingerprints" führt, die den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Probenatmosphäre entsprechen. Nachträglich kann dann unter Anwendung verschiedener Methoden zur Mustererkennung der jeweilige Fingerprint der entsprechenden Probenzusammensetzung zugeordnet werden. Die bevorzugte Konstruktion eines Multisensors basiert dabei auf der Verwendung von mikroelektronischen Chips mit der erforderlichen Anzahl der vorstehend beschriebenen IDE, die mit geeigneten Rezeptorschicht überzogen sind.

Abbildungen und Ausführungsbeispiele

Weitere Einzelheiten und Merkmale der vorliegenden Erfindungen ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und anhand der Abbildungen:

Abb. 1 zeigt im Schnitt den schematischen Aufbau eines mit der erfindungsgemäßen Rezeptorschicht beschichteten impedimetrischen Interdigital Transducer mit planarer Elektrodenanordnung.

Abb. 2 stellt den prinzipiellen Aufbau des erfindungsgemäßen interdigital Transducer mit vertikal getrennten Einzelelektroden dar.

Abb. 3 gibt schematisch die Schaltung zur Auswertung von impedimetrischen Sensoren wieder, wie sie für die Ausführungsbeispiele verwendet wurde.

Abb. 4 zeigt das Ansprechverhalten eines impedimetrischen Sensors mit der unter Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Rezeptorschicht.

Abb. 5 stellt die Kalibrationskurve für 1-Butanol des in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Sensors dar.

Abb. 6 zeigt das Ansprechverhalten der im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Rezeptorschichten.

Abb. 7 zeigt das Ansprechverhalten der im Ausführungsbeispiel 3 beschriebenen Rezeptorschichten.

Abb. 1 zeigt im Schnitt den schematischen Aufbau einer Vorrichtung 1, die mit der erfindungsgemäßen Rezeptorschicht 3 beschichtet ist. Die Vorrichtung 1 steht in direktem Kontakt mit der Probenatmosphäre 4 und ist dabei so aufgebaut, daß die analytsensitive Rezeptorschicht 3 auf einen inerten Träger 7 aufgebracht ist. Die Schichtdicke der sensitiven Schicht 3 kann dabei im Bereich von 0,1 μ m bis 1 mm liegen. In der Ausführungsform nach Abb. 1 weisen die coplanaren Elektroden 5 und 6 einen direkten Kontakt mit der Schicht 3 auf.

Abb. 2a stellt den prinzipiellen Aufbau des erfindungsgemäßen interdigital Transducers 8 mit vertikal getrennten Einzelelektroden 9, 10 dar. Die Elektroden 9, 10 sind auf einem Träger 7 aufgebracht. Dieser Träger 7 ist nicht leitend und kann bestehen aus z. B. Glas, Alumina, Si, das mit einer nichtleitenden Schicht aus beispielsweise SiO_2 oder Si_3N_4 passiviert wurde, oder einem geeigneten Kunststoff.

Zur vertikalen Trennung der Elektroden 9, 10 sind zwei unterschiedliche Anordnungen möglich.

In dem Querschnitt 2B ist die kammartige Elektrode 9 auf einer durchgehenden, den Transducer 8 komplett beschichtenden Elektrode 10 angeordnet. Sie wird durch eine Zwischenschicht 11 voneinander getrennt, die wie der Träger 7 aus einem nicht leitenden Material wie z. B. phylytisch abgeschiedenem SiO_2 besteht. Die Dicke der Schicht 11 entspricht somit dem Elektrodenabstand 12.

Im Querschnitt 2C ist die Elektrode 10 wie die Elektrode 9 kammartig und beide Elektroden sind ineinander

geschoben. Wiederum sind die beiden Elektroden 9, 10 durch die Zwischenschicht 11 voneinander getrennt, durch die der Elektrodenabstand 12 resultiert.

Der Elektrodenabstand 12 beträgt hierbei vorzugsweise 0,3—1 µm, die Elektrodenbreiten 13 und 14 betragen 5—20 µm.

Abb. 3 gibt eine Schaltung zur Auswertung mit den erfindungsgemäßen Rezeptorschichten impedimetrischer Sensoren wieder.

Für die Messung der Admittanz oder Impedanz des Sensors und damit z. B. der Leitfähigkeit der stoffselektiven Membran sind mehrere Techniken verfügbar, grundsätzlich unterteiltbar in DC- und AC-Techniken [Cooper, W.D., Helfrick, A.D.E., "Elektrische Meßtechnik", VCH: Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1989]. Die AC-Techniken werden im allgemeinen bevorzugt, da sie eine Erniedrigung des Verhältnisses von Signal zu Rauschen erlauben.

Eine der einfachsten für die Messung der Admittanz (Impedanz) des Sensors und damit der Leitfähigkeit und der Kapazität der Meßmembran verwendeten elektrischen Anordnungen ist in Abb. 3 dargestellt.

Der Lastwiderstand, R_L , wird mit dem zu untersuchenden Sensor in Reihe geschaltet und der Spannungsabfall an R_L liefert das Ausgangssignal. Beim Anlegen einer AC-Eingangsspannung ist die bevorzugte Bedingung für den Einsatz einer solchen Anordnung diejenige, daß innerhalb des verwendeten Frequenzbereichs der Eingangsspannung die Impedanz des getesteten Sensors, Z_{Sensor} , wesentlich größer sein sollte als R_L . In diesem Fall ist der Stromfluß Richtung Lastwiderstand hauptsächlich von der Impedanz des Sensors bestimmt und kann leicht nach der Formel

$$I(\omega) = U_{\text{out}}(\omega)/R_L \quad (1)$$

berechnet werden. Hier ist ω die Winkelfrequenz der Eingangsspannung, U_{in} , und U_{out} — die Ausgangsspannung.

Wenn eine AC-Eingangsspannung angelegt wird, sind sowohl die Amplitude als auch die Phase des Ausgangssignals (Spannung oder Strom) frequenzabhängig. Die Dispersion (Frequenz-Abhängigkeit) des Ausgangssignals ist unter den oben festgelegten Bedingungen hauptsächlich durch die AC-Impedanz des getesteten Sensors bestimmt. Die Admittanz des Sensors kann berechnet werden mit der Formel

$$Y = \frac{\text{Re}(U_{\text{out}})}{R_L |U_{\text{inp}}|} + i \frac{\text{Im}(U_{\text{out}})}{R_L |U_{\text{inp}}|} \quad (2)$$

Bei einigen Meßgeräten wird statt der Admittanz Y die Impedanz Z des Sensors gemessen. Die Impedanz Z eines Systems stellt den Kehrwert zur dazugehörigen Admittanz dar. Impedanzmessungen können daher ebenfalls zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften einer Sensorbeschichtung angewandt werden. Um die Änderungen der Rezeptorschicht verfolgen zu können, werden in der bevorzugten Verwirklichung der Erfindung die Messungen der Admittanz, oder, alternativ, einer Phasen-Komponente des Ausgangssignals verwendet.

Diese Werte hängen ebenfalls von der Frequenz ab, und diese Abhängigkeit kann in den verschiedenen Frequenzbereichen variieren. Die übliche Betriebsfrequenz wird unter Einbeziehung dieser Faktoren mit dem Ziel der Optimierung der Sensorempfindlichkeit, der Verringerung des Bedarfs für die Meßeinrichtungen sowie der Unterdrückung unspezifischer Störungen ausgewählt.

Ausführungsbeispiel 1

Abb. 4 zeigt die Eigenschaften einer realisierten erfindungsgemäßen Rezeptorschicht bestehend aus dem Polymer Polyethylenoxid, dem Weichmacher Dibutylsebacat und dem Additiv Tridodecylmethylammoniumchlorid gegenüber unterschiedlichen Lösungsmitteldämpfen.

Die Schicht ist auf IDE mit coplanaren Elektroden aufgebracht, der einen Elektrodenabstand von 20 µm und eine Elektrodenbreite von 20 µm aufweist. Die sensitive Fläche des IDEs beträgt 0,25 cm².

Bei den vorliegenden Ausführungsbeispielen wurden Wechselspannungen mit Frequenzen von 100 kHz und 700 mV effektiver Spannung zur Sensoranregung verwendet. Als Last diente ein 1 kOhm Präzisionswiderstand. Die angegebenen Sensorsignale geben den Realteil der Impedanz wieder.

Die genaue Zusammensetzung der Rezeptorschicht beträgt:

50% Polyethylenoxid (Aldrich 18,199-4)

35% Dibutylsebacat (DBS) (Fluka 84838)

15% Tridodecylmethylammoniumchlorid (Fluka 91661).

Aus diesen Komponenten wurde eine 2,5% Lösung in Tetrahydrofuran (Fluka 87368) hergestellt. 5 µl dieser Lösung wurden mittels Dropcoating auf die sensitive Fläche des IDTs aufgebracht.

Abb. 4 zeigt das Sensorverhalten gegenüber unterschiedlichen Lösungsmitteldampfkonzentrationen von jeweils 1000 ppm in synthetischer Luft. Hierbei entsprechen die Ziffern folgenden Lösungsmitteln:

15 Ethanol

16 Perchlorethylen

- 17 Toluol
- 18 Dioxan
- 19 Methanol
- 20 Dichlormethan
- 5 21 Essigsäuremethylester
- 22 Chloroform
- 23 1-Butanol
- 24 Aceton.

10 Aus Abb. 4 ist deutlich eine Selektivität für 1-Butanol 23 gegenüber den anderen Lösungsmitteln zu erkennen. Abb. 5 zeigt eine Kalibrationskurve dieses Sensors in einem Konzentrationsbereich von 20–450 ppm 1-Butanol. Die Lösungsmitteldampfkonzentrationen wurden nach dem Sättigungsverfahren [VDI 3490] hergestellt. Die Kalibrationskurve zeigt in diesem Konzentrationsbereich einen exponentiellen Verlauf.

Die Nachweisgrenze eines solchen Sensors, liegen bei 10 ppm 1-Butanol.

Ausführungsbeispiel 2

15 In diesem Ausführungsbeispiel soll der Einfluß verschiedener Weichmacher in einer Rezeptorschicht bestehend aus Polymer, Weichmacher und einem organischen Salz als Additiv gezeigt werden. Der Transducer und die Auswerteeinheit entspricht dem Ausführungsbeispiel 1.

20 Abb. 6 gibt den Einfluß verschiedener Weichmacher auf das Verhalten der Rezeptorschichten gegenüber jeweils 1000 ppm Ethanol 15, Perchlorethylen 16 und Toluol 17 wieder. Die Beschichtungen von Sensor A und Sensor B unterscheiden sich lediglich in der Art des Weichmachers.

- 25 Rezeptorschicht des Sensors A:
- 50% Polyvinylacetat (Aldrich 18,948-0)
- 38% Triphenylphosphat (Aldrich 24,128-8)
- 12% Tridodecylmethylammoniumchlorid (Fluka 91661)
- Rezeptorschicht des Sensors B:
- 30 50% Polyvinylacetat (Aldrich 18,948-0)
- 38% Dibutylsebacat (Fluka 84838)
- 12% Tridodecylmethylammoniumchlorid (Fluka 91661)

35 Aus diesen Komponenten wurde eine 2,5% Lösung in Tetrahydrofuran (Fluka 87368) hergestellt. 5 µl dieser Lösung wurden mittels Dropcoating auf die sensitive Fläche der IDE aufgebracht.

Der Einfluß des Weichmachers in der Schichtzusammensetzung macht sich deutlich in einer Sensitivitätsveränderung bemerkbar. Sensor A mit dem Weichmacher Triphenylphosphat zeigt eine vielfach höhere Sensitivität für Ethanol 15, Perchlorethylen 16 und Toluol 17 als Sensor B mit dem Weichmacher Dibutylsebacat.

Ausführungsbeispiel 3

40 Erfindungsgemäß können der Rezeptorschicht ein oder mehrere Additive zugesetzt sein. Abb. 7 zeigt den Einfluß unterschiedlicher Additive, in diesem Fall unterschiedlicher organischer Salze auf Sensoren mit sonst gleicher Schichtzusammensetzung. Der Transducer und die Auswerteeinheit entsprechen dem Ausführungsbeispiel 1. Die Sensoren wurden Lösungsmitteldampf Konzentrationen von jeweils 1000 ppm Ethanol 15, Perchlorethylen 16 und Toluol 17 ausgesetzt.

Die Rezeptorschichten der Sensoren C und D setzen sich folgendermaßen zusammen:

- Rezeptorschicht des Sensors C
- 50 50% Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) (Aldrich 18,223-0)
- 38% Dibutylsebacat (Fluka 84838)
- 12% Tridodecylmethylammoniumchlorid (Fluka 91661)

- Rezeptorschicht des Sensors D
- 55 50% Polymethacrylsäuremethylester (Aldrich 18,223-0)
- 38% Dibutylsebacat (Fluka 84838)
- 12% Kalium tetrakis(4-Chlorophenyl)borat (Fluka 60591)

60 Die Rezeptorschichten der Sensoren C und D wurden wie die der Sensoren A und B im Ausführungsbeispiel 2 auf die Transducer aufgebracht.

Zwar ist die Sensitivität des Sensors C für Ethanol 15 höher als die des Sensors D, dafür zeigt sich ein deutlicher Unterschied in den Selektivitäten für Perchlorethylen 16 und Toluol 17. Der Wechsel von Tridodecylmethylammoniumchlorid zu Kalium tetrakis(4-Chlorophenyl)borat, setzt die Sensitivität der Rezeptorschicht aus PMMA und DBS gegenüber Perchlorethylen und Toluol fast vollständig herab, die Sensitivität gegenüber Ethanol vermindert sich hingegen nur um ca. 50%.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur qualitativen und/oder quantitativen Detektion von organischen Verbindungen und Lösungsmitteln in Luft, die aus einem Transducer besteht der direkt mit einer sensitiven Schicht beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitive Schicht aus mindestens zwei Komponenten zusammengesetzt ist, von denen mindestens eine ein Polymer ist und mindestens eine der Komponenten ein Weichmacher ist. 5
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht aus einem oder mehreren Polymeren mit einem oder mehreren Weichmachern und gegebenenfalls einem oder mehreren Additiven als inerte Matrix dient, in deren Poren eine oder mehrere Komponenten zur Bildung von flüssig-kristallinen Phasen zugesetzt sind. 10
3. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ausgewählt sind aus:
 Polyvinyl, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylstearat oder Polyvinylacetat, Polymetacrylsäureestern, Cellulosederivaten wie Celluloseestern und Celluloseethern, Polyethylenoxiden, Polyamiden, Polyimiden, Polyester, Polyethern, Polyphenolen, Polystyrolen, Polyurethanen, Polycarbonaten, Polypyrrolen, Polyanilinen, Polyacethylenen, Siliciumhaltigen Polymeren wie Silikonen, halogenierten Silikonen oder Silanen, Polycroleinen, Polyacrylen, Polyacrylnitrilen, Polyethylenen, halogenierten Polymeren, Polyenen, Polyethylenglycolen, Polyglycolen, Polyharnstoffen, Polyisocyanaten, Polyisocyaniden, Polyisoprenen, Polyketonen, Polymaleinsäure (derivaten), Polysacchariden, Polyolen, Polypeptiden, Polyphenylenen, Polypropylenen, Ligninen, Chitinen. 15 20
4. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß modifizierte Polymere der obengenannten, copolymerisierte Polymere oder Polymergemischen aus zwei oder mehreren Polymeren oder copolymerisierten Polymeren verwendet die Rezeptorschicht bilden. 25
5. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Weichmacher ausgewählt sind aus: Phtalsäureestern, Trimellitsäureestern, aliphatischen Dicarbonsäureestern, Sebacaten, Polyestern aus Adipin-, Sebacin-, Azelain- und Phtalsäure mit Diolen wie 1,3-Butandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol u. a., Phosphaten, Fettsäureestern, Hydroxycarbonsäureestern, epoxidierten Fettsäurederivaten insbesondere Triglyceriden und Monoestern, Polyamidweichmachern z. B. Benzolsulfonamiden oder p-Toluolsulfonamiden, langkettigen aliphatischen Alkoholen. 30
6. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich Komponente oder Komponenten der sensitiven Schicht außer dem Polymer und dem Weichmacher ausgewählt sind aus: organische Salzen, Litium organische Salzen, komplexgebundene Metallatomen wie z. B. Ferrocenen, Triphenylwismut, oberflächenaktive Substanzen wie z. B. Tensiden und/oder Lipiden, zur Lumineszenz fähige Verbindungen, Farbstoffen, inerten Füllstoffen oder Gerüststoffen. 35
7. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitive Schicht besteht aus 5—90% eines oder mehrerer Polymeren, 3—90% aus einem oder mehreren Weichmachern, und Zusatzstoffe bis zu 70%. 40
8. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitiven Schichten auf massensensitiven Transducern wie Quarz Mikro Waagen oder Oberflächen akustischen Wellenleitern, impedimetrischen Transducern, thermischen Transducern, optischen Transducern insbesondere faseroptischen oder integriert optischen Transducern und optischen, faseroptischen Transducern die auf Oberflächen-Plasmonen-Resonanz basieren aufgebracht ist. 45
9. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Transducer ein impedimetrischer interdigital Transducer ist.
10. Die Vorrichtung nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß der Transducer ein interdigital Transducer ist, bei dem die einzelnen Elektroden nicht coplanar, sondern vertikal voneinander getrennt sind.
11. Die Vorrichtung nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen den vertikal getrennten interdigital Elektroden weniger als 1 µm beträgt. 50

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

Abb.: 1

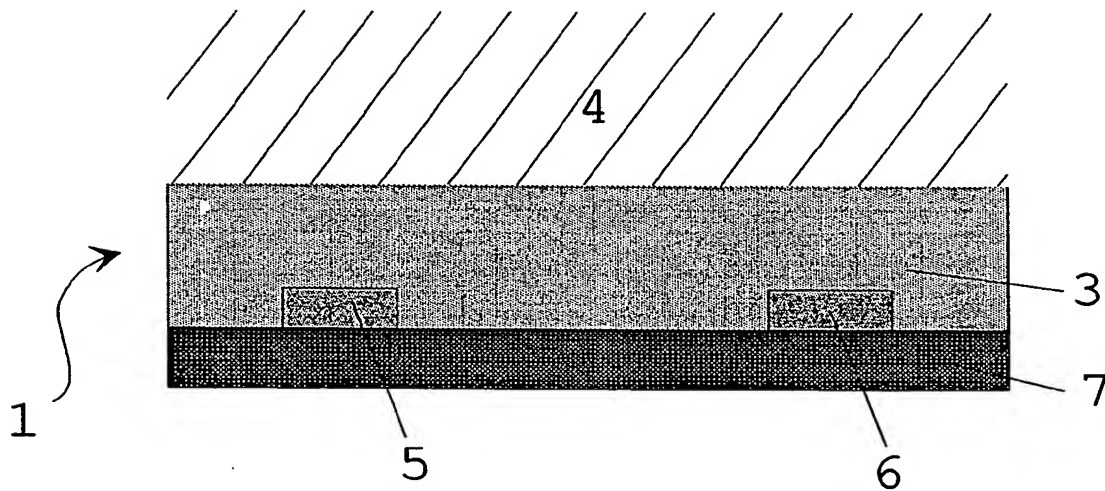


Abb.: 2

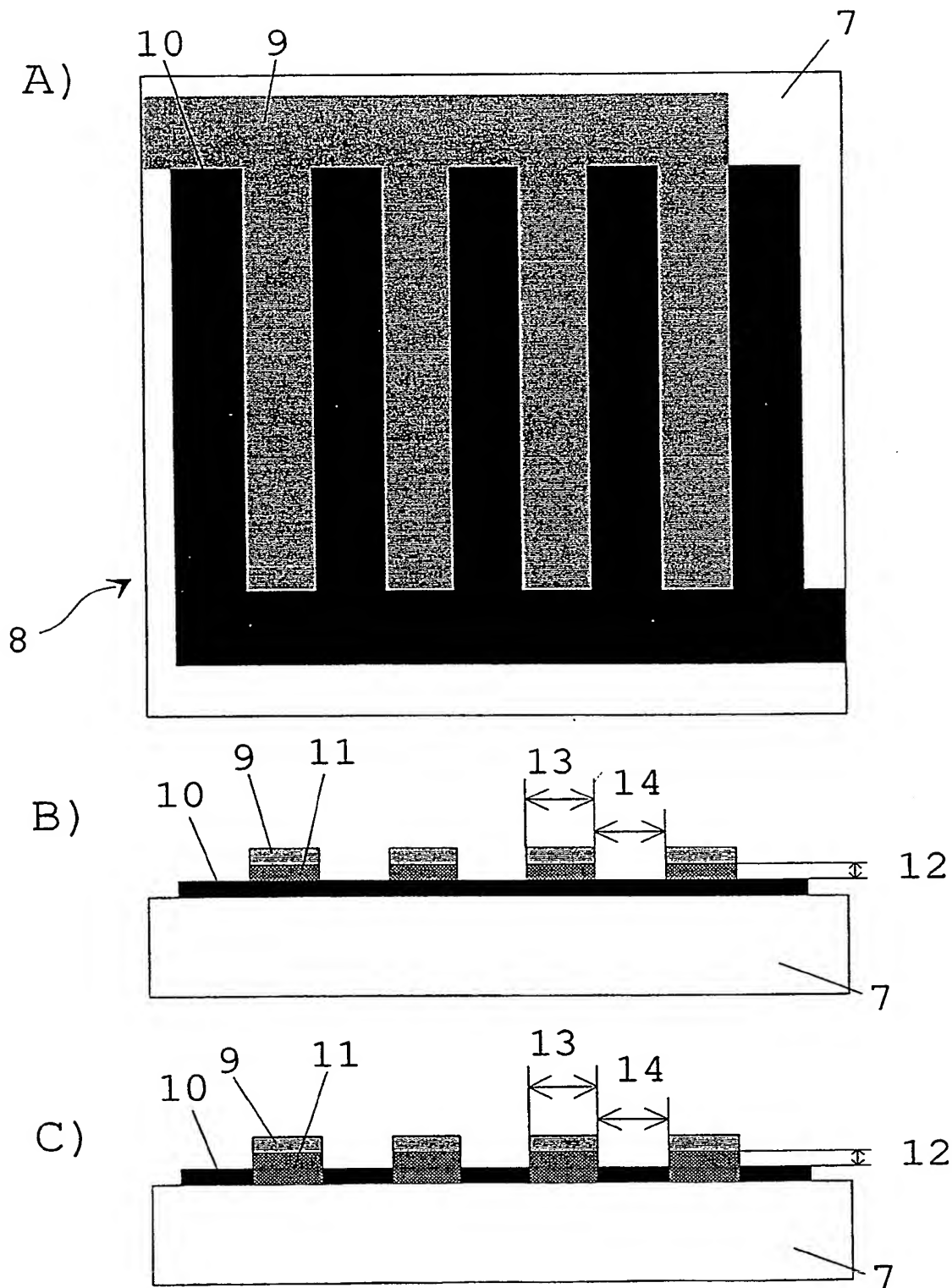


Abb. : 3

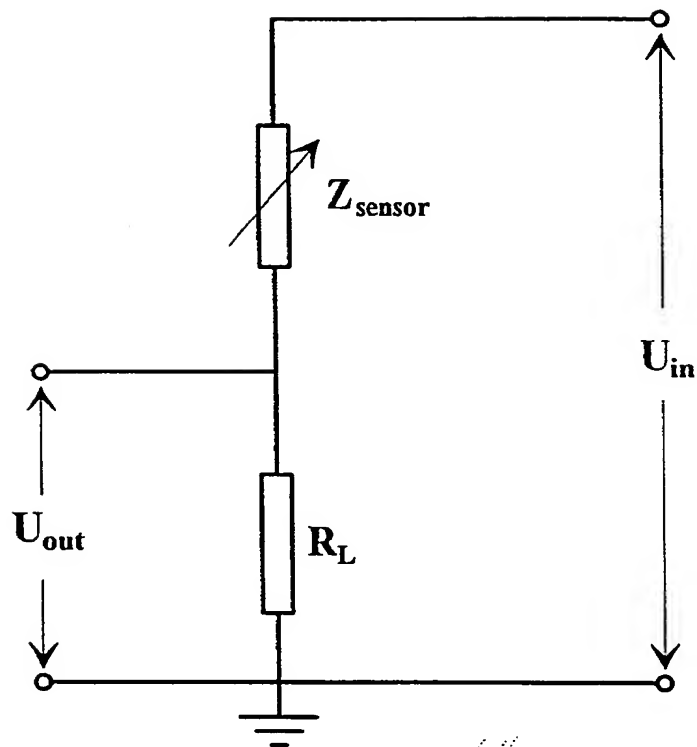


Abb.: 4

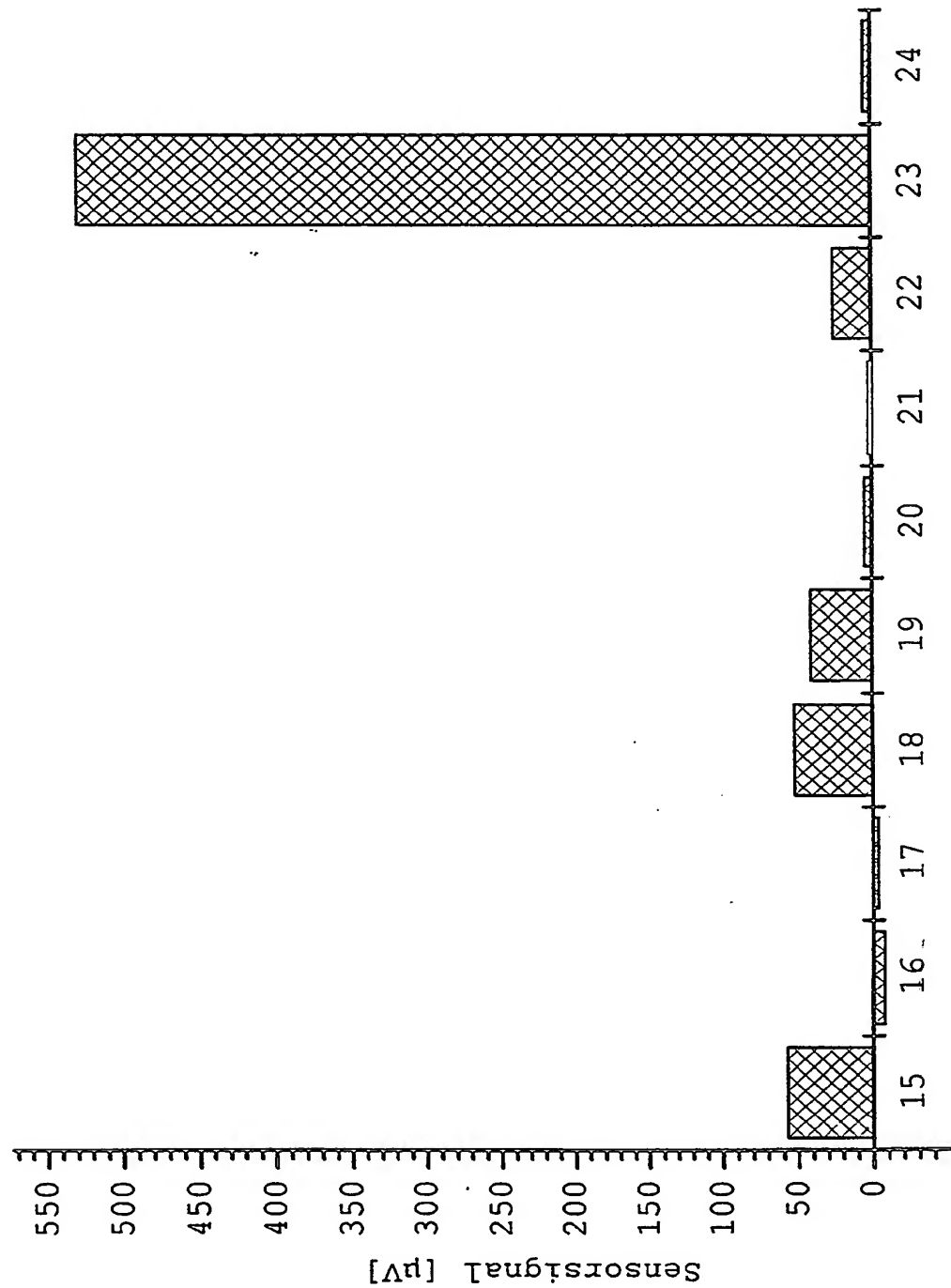


Abb.: 5

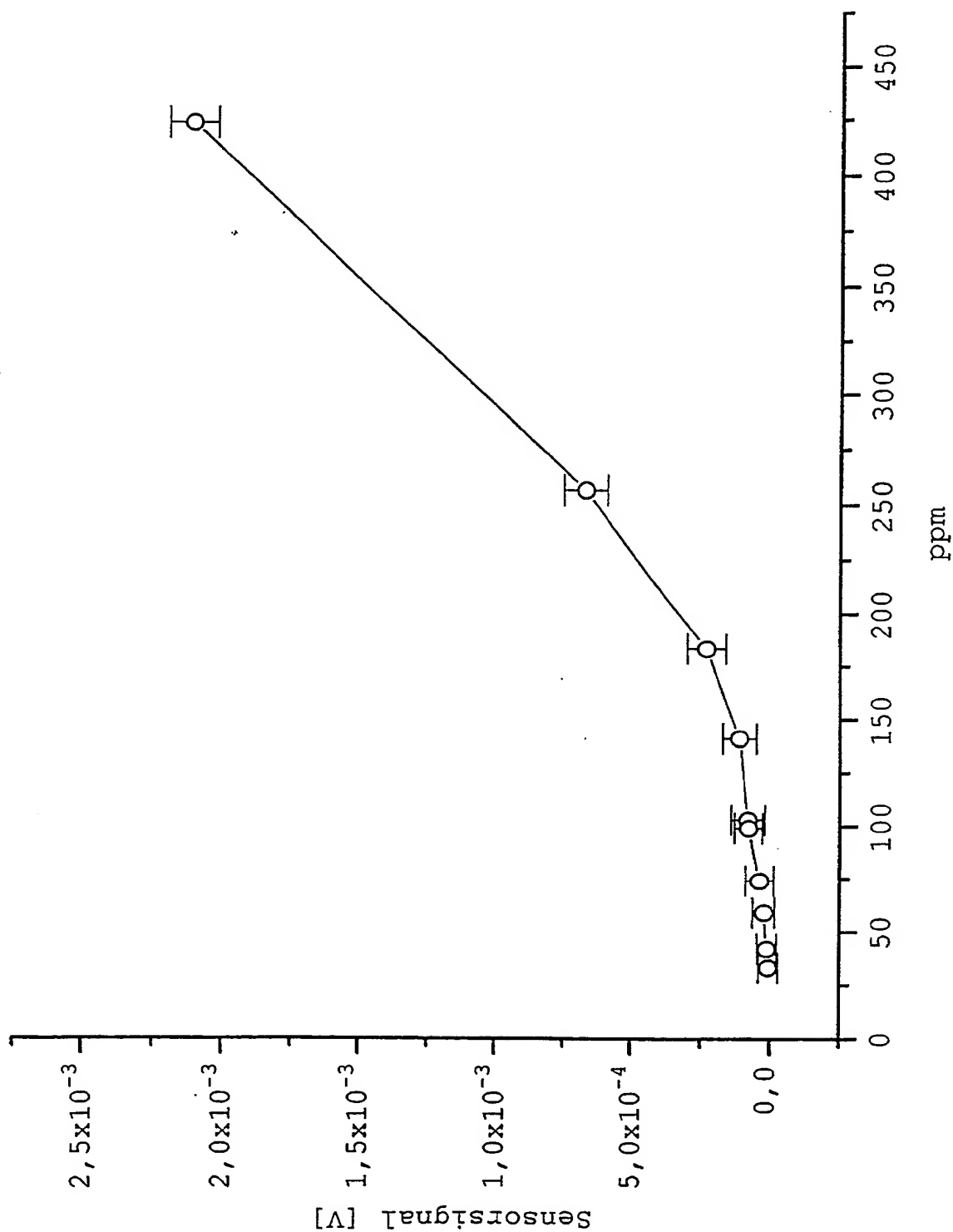


Abb.: 6

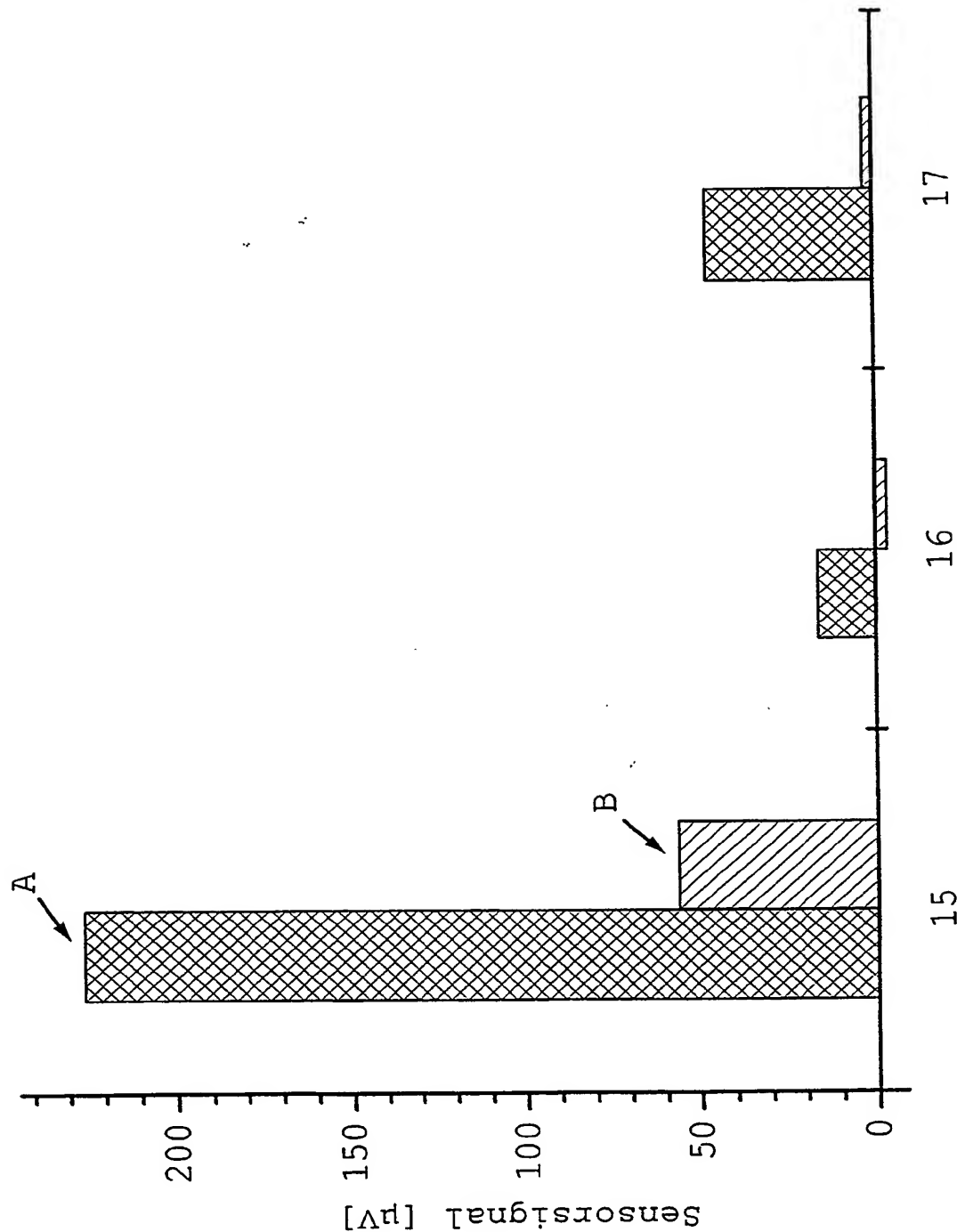


Abb.: 7

